

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-144118  
(P2000-144118A)

(43) 公開日 平成12年 5 月26日 (2000. 5. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 K 3/18	1 0 2	C 0 9 K 3/18	1 0 2
C 0 8 J 7/04		C 0 8 J 7/04	S
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z
183/04		183/04	
185/00		185/00	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-325001

(22) 出願日 平成10年11月16日 (1998. 11. 16)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社  
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

(72) 発明者 白澤 淳

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 撥液膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性の高い撥液膜を形成する方法を提供する。

【解決手段】 金属アルコキシドと、アルコキシル基の一部がフルオロアルキル基により置換されているフルオロアルキル基置換アルコキシドとを含む被覆溶液を混合放置し、これらのアルコキシドを加水分解・重合させ、この溶液に基材をディッピングし、引き上げ、乾燥し、次いで加熱することからなる撥液膜の形成方法において、前記アルコキシドの加水分解・重合によって得られる金属酸化物の粒子間の細孔径を大きくする手段を付与する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属アルコキシドと、アルコキシル基の一部がフルオロアルキル基により置換されているフルオロアルキル基置換アルコキシドとを含む被覆溶液を混合放置し、これらのアルコキシドを加水分解・重合させ、この溶液に基材をディッピングし、引き上げ、乾燥し、次いで加熱することからなる撥液膜の形成方法であって、前記アルコキシドの加水分解・重合によって得られる金属酸化物の粒子間の細孔径を大きくする手段を付与することを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、撥液膜の形成方法に関する。より詳細には、本発明は、高温における亀裂の発生、破壊を抑制した撥液膜の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料中には、オイル、添加物、水分等の異物が存在しており、従って例えば内燃機関の燃焼室は、長期間使用するとその壁面にこの異物が堆積し、いわゆるデポジットと呼ばれる堆積物が付着する。このデポジットにより、シリンダライナが磨耗し、その結果としてオイル漏れが生じてオイル消費量が増加してしまう。また、燃料噴射弁にデポジットが付着すると、燃料噴射弁の機能、すなわち燃料の遮断もしくは燃料の流量の制御ができなくなってしまう。

【0003】このような問題を解決するために、燃焼室の内壁面や燃料噴射弁に撥液処理を施すことが従来より提案されている。その一つとして、フルオロアルキルシランとテトラエトキシシランを出発材料とし、いわゆるゾルゲル法により撥液膜を形成することが提案されている。すなわち、フルオロアルキルシランとテトラエトキシシランに水、酸触媒水溶液、及びエタノール溶媒を加え、フルオロアルキルシランとテトラエトキシシランの加水分解と重縮合を行わせて湿潤ゲルを形成し、この湿潤ゲルに基材をディッピングし、乾燥して乾燥ゲルを形成し、最後に焼成することによって被覆膜を形成している。このフルオロアルキルシランは撥水撥油性を有することが知られており、フルオロアルキル基を被覆膜の表面に存在させることにより撥液性を付与し、デポジットの付着を防止している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、従来の方法では湿潤ゲルを乾燥ゲルに変える際に亀裂や破壊が生じ、膜の強度が低下することになる。その結果、高温下において、熱振動によってシロキサン重合体のネットワーク構造が崩壊し、フルオロアルキル基が脱落し、撥液能が低下してしまうという問題がある。

【0005】本発明は、このような亀裂の発生、破壊を抑制した撥液膜の形成方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために本発明によれば、金属アルコキシドと、アルコキシル基の一部がフルオロアルキル基により置換されているフルオロアルキル基置換アルコキシドとを含む被覆溶液を混合放置し、これらのアルコキシドを加水分解・重合させ、この溶液に基材をディッピングし、引き上げ、乾燥し、次いで加熱することからなる撥液膜の形成方法において、前記アルコキシドの加水分解・重合によって得られる金属酸化物の粒子間の細孔を大きくする手段を付与している。

【0007】このように、湿潤ゲル中の金属酸化物の粒子間の細孔を大きくすることにより、湿潤ゲルを乾燥する際の金属酸化物の粒子間の引張応力を抑制し、亀裂、破壊の発生を抑制することができる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる金属アルコキシドとは、下式



で表されるものであり、上式中、Mは金属であり、Rはアルキルであり、nは金属Mの酸化数である。金属Mとしては種々のものを用いることができ、目的とする金属酸化物に対応するものを用いる。この金属の例としては、限定するものではないが、Li、Na、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Y、Si、Ge、Pb、P、Sb、V、Ta、W、La、Nd等を挙げることができる。アルキルとしては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等を用いることができる。従って、金属アルコキシドとしては、 $LiOCH_3$ 、 $NaOCH_3$ 、 $Cu(OCH_3)_2$ 、 $Ca(OCH_3)_2$ 、 $Sr(OCH_3)_2$ 、 $Zn(OCH_3)_2$ 、 $B(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Ga(OC_2H_5)_3$ 、 $Y(OC_2H_5)_3$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Ge(OC_2H_5)_4$ 、 $Pb(OC_2H_5)_3$ 、 $P(OC_2H_5)_3$ 、 $Sb(OC_2H_5)_3$ 、 $V(OC_2H_5)_3$ 、 $Ta(OC_2H_5)_5$ 、 $W(OC_2H_5)_6$ 、 $La(OC_2H_5)_3$ 、 $Nd(OC_2H_5)_3$ 等が例示される。

【0009】フルオロアルキル基置換アルコキシドは、下式



(上式中、Rfはフルオロアルキル基であり、Mは上記金属であり、nはこの金属Mの原子価であり、そしてmはフルオロアルキル基の数である)で表されるように、上記金属アルコキシドのアルコキシル基ORの一部がフルオロアルキル基で置換されているものである。

【0010】このフルオロアルキル基Rfとは、下式  $CF_3(CF_2)_x - C_2H_4 -$  (3)

で表されるものである。上式中、xはCF<sub>3</sub>基は基材の表面に整然と配列し、撥液性を示すために5~10であることが好ましい。

【0011】このフルオロアルキル基の存在により、得られた被膜に撥液性が付与され、デポジットの付着が防止される。フルオロアルキル基置換金属アルコキシドの

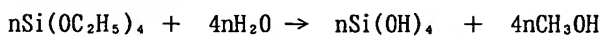
量は多いほどその効果は高いが、逆に多くなると被膜の強度が低下する。従って、その量は金属アルコキシドの量の0.3～30モル%であることが好ましい。

【0012】このフルオロアルキル基置換アルコキシドにおいて、フルオロアルキル基の数、すなわち上記式(2)におけるR fの数mは多いほど得られる被覆膜の撥液性が高いが、逆にフルオロアルキル基が多すぎると、立体障害によってフルオロアルキル基が被覆膜の表面に密に配列することができなくなるため、このフルオ

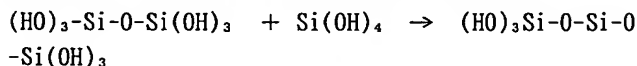
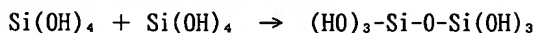
ロアルキル基の数mは1であることが好ましい。  
【0013】本発明の方法は、これらのアルコキシドを用いて、ゾル-ゲル法により被覆膜を形成することに基づく。ゾル-ゲル法とは、一般には、金属の有機もしくは無機化合物を溶液とし、この溶液中で該化合物の加水分解・重縮合反応を進行させてゾルをゲルにして固化し、このゲルを加熱することによって酸化物固体を製造する方法である。本発明は、ディップコーティング法により、このゲル溶液に基材をディッピングし、次いで焼成することにより被覆膜を形成する。

【0014】具体的には、上記の金属アルコキシド及びフルオロアルキル基置換アルコキシドに水(加水分解用)、アルコール(均質溶液調製用)、酸(触媒作用)を加え、被覆溶液を調製する。アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が用いられる。触媒として用いられる酸としては、塩酸、硫酸、酢酸、フッ酸が例示される。塩基としては、処理後に揮発によって除去できるアンモニアが用いられる。

【0015】こうして製造した被覆液を調製後、混合放置すると、金属アルコキシドが加水分解、重合し、湿潤ゲルを形成する。例えば、金属アルコキシドとしてテトラエトキシシラン(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、TEOS)を用いた場合、加水分解は



のように進行し、重合反応は



のように進行し、シロキサン重合体が生成する。

【0016】このシロキサン重合体が結合してシロキサン骨格を形成し、ゲル化するのであるが、この骨格は多くの隙間(以後細孔とよぶ)を有しており、この細孔内に上記のアルコールや酸等からなる溶媒を含んでいる。従って、この湿潤ゲルに基材をディッピングした後、乾燥するが、この乾燥工程において、フルオロアルキル基が被覆膜の表面上に濃縮し、その結果、得られる被覆膜の表面上に多くのフルオロアルキル基が偏在し、撥液性に大きく寄与することとなる。

【0017】この乾燥工程において細孔内の溶媒が蒸発するのであるが、乾燥の初期においては溶媒が蒸発する

につれてこの湿潤ゲルの表面層のみならず内部においても細孔を満たしている溶媒が減少し、それによってシロキサン骨格と細孔が収縮し、全体として体積が減少する。すなわち、乾燥の初期においては十分に溶媒を含んでいるためシロキサン骨格がフレキシブルであり、骨格全体の収縮が可能である。

【0018】しかしながら、溶媒の蒸発が進むと、ある段階においてシロキサン骨格はフレキシビリティを失い、それ以上収縮することができなくなるが、この段階を越えて溶媒が蒸発すると、表面には溶媒がまったく存在しなくなり、細孔の内部において溶媒が蒸発する。この際、細孔中の溶媒の表面においてシロキサン骨格を細孔側、すなわち内部に引っ張る毛管力が作用するようになる。すると、シロキサン骨格はもはや収縮しないため、この引張応力によって表面層に亀裂が発生することになるのである。

【0019】この細孔内における毛管力ΔPは下式で表される。

【数1】

$$\Delta P = P_r = \frac{2\gamma \cos \theta}{R}$$

上式中、Rは細孔の半径であり、γは溶媒の表面張力であり、θは濡れ角である。

【0020】この式より、細孔内の毛管力を小さくするためには、すなわちシロキサン骨格の破壊を防止するためには、細孔の半径を大きくする、又は溶媒の表面張力を小さくすればよいことがわかる。すなわち、蒸発させる溶媒の表面張力が小さく、細孔径が大きければ、乾燥時におけるシロキサン骨格の亀裂発生を防止することができる。

【0021】この細孔径を大きくする手段として、まず、金属酸化物の一次粒子の大きさを大きくする。すなわち、金属アルコキシドは、上記反応式によって示されるように加水分解と重合反応によって金属酸化物の一次粒子を形成する。そしてこの一次粒子同士が不規則に集合して内部に細孔を有する二次粒子を形成する。さらに、この二次粒子が集まって互いにつながり、この二次粒子間に細孔を有するゲル体を形成する。このようにして細孔を有する金属酸化物の骨格が形成されるのであり、一次粒子の大きさを大きくすれば、得られる細孔の径も大きくなる。

【0022】そこでこの金属酸化物の一次粒子の大きさを大きくするために、以下の手段が有効である。

(1) 金属アルコキシドを含む被覆溶液をpH1以下の強酸性条件下で反応させる。従来、ゾルゲル法における金属アルコキシドの加水分解・重合は、2～2.5程度のpHで行われていた。この金属アルコキシドを含む被覆溶液に加えらるる酸触媒、例えば塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸等の添加量を従来よりも10倍以上にする

10

20

30

40

50

か、又は強酸を添加することによりpHを1以下とする。金属アルコキシドは加水分解されると、金属酸化物のコロイド粒子となり、これに酸触媒を加えることによりゾルを形成するのであるが、酸濃度が過大な条件においては、このコロイド粒子が負に荷電し、コロイド粒子間の反発作用により一次粒子径が拡大するのである。

【0023】(2) 金属アルコキシドを含む被覆溶液に、酸触媒に加え、塩基性触媒を添加する。被覆溶液に、上記酸触媒に加え、塩基性触媒、例えばNaOH水溶液を加えると、生成した金属酸化物のコロイド粒子からなるゾルは、部分加水分解の状態でも脱水縮合を開始するようになり、また、この塩基性触媒は、ゾル中の表面を覆っているシラノール基の間の脱水縮合を促進する働きも有するため、一次粒子径が拡大するのである。この塩基性触媒は、それと同時にもしくは前後に添加する酸性触媒と同モル以上添加する。

【0024】次に、被覆溶液中の溶媒の表面張力を小さくするためには、以下の手段が有効である。

(3) 湿潤ゲルを超臨界条件下で乾燥する。超臨界条件下では、液体と気体の区別はないため、溶媒は細孔内で表面張力を示さなくなり、その結果、表面張力による引張応力はなくなる。具体的には、基材を加水分解・重合反応後の湿潤ゲルにディッピング後、オートクレーブに入れる。オートクレーブ中の高圧下では、圧力に従って沸点が上昇し、気化しないまま系の温度を上げていくことができる。気化させないで圧力、温度を上げていくと、細孔内の水/アルコール混合系と周囲のアルコールは、気体-液体の界面が存在しないガス状の超臨界状態となる。このガスを高温に保ったままオートクレーブ外に排出し、内部の圧力を下げる。常圧まで下がったら下温させ、乾燥を終了する。このため、湿潤ゲル内の液体がガス化し体積が膨張し、液体蒸発時における表面張力が発生しないため、湿潤ゲル体は亀裂や破壊を起こすことなく乾燥ゲル体に変化することができるのである。

【0025】(4) 溶媒に乾燥制御剤を添加する。湿潤ゲルを乾燥ゲルに乾燥する際、通常沸点の低いものから蒸発する。従って、水-アルコール系の場合、先にアルコールが蒸発し、最後に水が蒸発する。アルコールと水の表面張力を比較すると、アルコール、例えばメタノールの表面張力は22.6dyne/cmであり、これに対して水の表面張力は72.8dyne/cmとはるかに高い。従って、湿潤ゲルを乾燥する場合、先にアルコールが乾燥するため、相対的に水の濃度が高くなり、その結果、表面張力も高くなってしまふ。そこで、水よりも表面張力が小さくかつ水よりも沸点の高い乾燥制御剤を添加すれば、乾燥の際に先に水が蒸発し、表面張力の低い乾燥制御剤が最後に蒸発することとなり、表面張力を小さくすることができる。このような乾燥制御剤としては、ホルムアミド(沸点210℃、表面張力58.2dyne/cm)、ジメチルホルムアミド(沸点153℃、表面張力36.8dyne/cm)を用いることが

できる。

【0026】従来の方法によって得られた細孔の直径は数十Å以下であったが、上記の表面張力を低下させる(3)及び(4)の方法により、細孔径は100Å以上となった。すなわち、結果として、アルコキシドの加水分解・重合によって得られる金属酸化物の粒子間の細孔径を大きく、具体的には100Å以上、好ましくは300Å以上、最も好ましくは1000Å以上とすることにより、亀裂の発生を防止し、膜の強度の低下を防ぐことができる。

10 【0027】

【実施例】まず、比較として、従来の方法により撥液膜を製造した。110mLのガラス容器に、有機溶媒としてエタノール51.8g、金属アルコキシドとしてテトラエトキシシラン( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )5.1g、置換金属アルコキシドとしてフルオロアルキルシラン( $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ )1.6g、触媒及び水として0.05N塩酸水溶液6.3gを加えた。これを攪拌子を用いて室温下で10日間攪拌した。次いで一面を表面粗度0.8μ以下に研磨したSUS440C製の平板上試験片をデッピングにより引き上げ速度30mm/minの条件下で上記溶液を塗布し、200℃大気中に1時間放置して焼成した。

20

【0028】この金属試験片上に形成した撥液膜の撥液能は、室温下における対水接触角により評価した。初期、すなわち耐熱試験前の対水接触角は110～115度程度であった。また、撥液膜の細孔径は、AFM(原子間顕微鏡)により測定した。

【0029】次に、上記(1)～(4)の手段を施して、本発明を実施した。すなわち、

(1) 上記の塩酸水溶液の量を63gにし、攪拌時間を2時間として同様にして撥液膜を形成した。

30

(2) ガラス容器に0.1N水酸化ナトリウム1.0gをさらに添加し、1分間攪拌して同様にして撥液膜を形成した。

(3) 上記のディッピング後、焼成条件を250℃、200気圧の条件下で1時間保持し、同様にして撥液膜を形成した。

(4) 上記のエタノールの量を36.6gとし、さらにN,N-ジメチルホルムアミドを14.5g加え、2時間攪拌し、同様にして撥液膜を形成した。

40

【0030】以上のようにして製造した撥液膜の平均細孔径と、380℃に25時間放置した後の対水接触角の関係を図1に示す。図1より明らかなように、本発明の方法により得られた撥液膜は、平均細孔径が従来の方法に比較して大きく、耐熱試験後も試験前の対水接触角を維持していた。

【0031】

【発明の効果】本発明の方法により形成された撥液膜は、亀裂の発生が抑制されており、耐熱試験における熱振動によっても構造破壊、特にフルオロアルキル基の脱落が抑制され、撥液能を保持している。

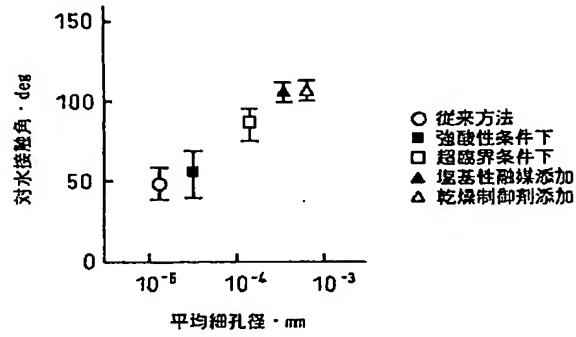
50 【図面の簡単な説明】

【図 1】従来の方法と本発明の方法により製造した撥液膜の平均細孔径と、380 °Cに25時間放置した後の対水接

触角の関係を示すグラフである。

【図 1】

図 1



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
E 0 4 B 1/76		E 0 4 B 1/76	
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	